

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-284974
(P2002-284974A)

(43) 公開日 平成14年10月3日 (2002. 10. 3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/29		C 0 8 K 5/29	
5/523		5/523	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-91817 (P2001-91817)

(22) 出願日 平成13年3月28日 (2001. 3. 28)

(71) 出願人 000000952

カネボウ株式会社
東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(71) 出願人 596154239

カネボウ合繊株式会社
大阪府大阪市北区梅田一丁目2番2号

(72) 発明者 桑原 崇喜

山口県防府市鐘紡町4番1号 カネボウ合
繊株式会社内

(72) 発明者 本間 敏雄

山口県防府市鐘紡町4番1号 カネボウ合
繊株式会社内

最終頁に続く

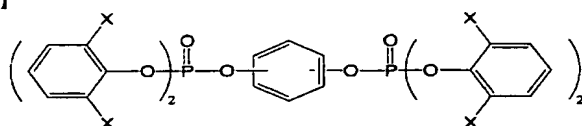
(54) 【発明の名称】 難燃性ポリエステル樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 非ハロゲン系難燃剤を熱可塑性ポリエステルに配合した際の機械物性の低下を抑制しつつ、耐加水分解性を向上させた難燃性ポリエステル樹脂組成物を得る。

【解決手段】 (A) 熱可塑性ポリエステル樹脂 100重量部に対して、(B) 特定のリン酸エステル系化合物 5～30重量部と (C) カルボジイミド化合物 0.5～5重量部を配合して得られた難燃性樹脂組成物。

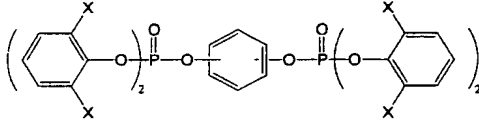
【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 熱可塑性ポリエステル樹脂 100 重量部に対して、(B) 化学式 1 で表されるリン酸エステル系化合物 5～30 重量部と (C) カルボジイミド化合物 0.5～5 重量部を配合した難燃性ポリエステル樹脂組成物。

【化 1】



(式中、X は水素原子または炭素数 1～3 のアルキル基を示す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性に優れたポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートなどに代表される熱可塑性ポリエステル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性ポリエステル樹脂は本質的には可燃性であるため、工業用材料として使用するためには一般の化学的・物理的特性のバランスがとれていることが必要である。すなわち、安全性、特に難燃性を要求される場合が多い。一般的に熱可塑性ポリエステル樹脂を難燃化する方法として、ハロゲン系化合物を難燃剤として、さらにはアンチモン化合物を難燃助剤として配合する方法がある。

【0003】しかしながら、加工時、ハロゲン化水素ガスを発生し、金型を腐食させるなどの問題がある。また、ハロゲン系化合物やアンチモン化合物を用いる組成物は、燃焼時の発煙が非常に多い上、不完全燃焼した場合、発ガン性を有する猛毒のダイオキシンおよびフラン類が発生することが分かっている。最近では、環境保護の観点から、ハロゲン系化合物の使用を抑制する方向に向かいつつある。

【0004】そこで、非ハロゲン系難燃剤による難燃化が要求されてきている。非ハロゲン系難燃ポリエステルとして、リン酸エステルやシアヌル酸メラミンを用いたものが提案されている(特開平 3-281652 号、特開平 5-70671 号、特開平 6-157880 号、特開平 7-304959 号公報)。しかしながら、これらの方法では、リン酸エステルが可塑剤として働くため機械特性が低下する問題があった。また、ポリエステルは加水分解し易い上、リン酸エステルについてもポリエステル以上に加水分解速度が速く、両者の混合物は実用に耐えられなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、非ハロゲン系難燃剤を熱可塑性ポリエステルに配合した際の

機械特性の低下を抑制しつつ、耐加水分解性を向上させた難燃性ポリエステル樹脂組成物を得ることである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的は、(A) 熱可塑性ポリエステル樹脂 100 重量部に対して、(B) 特定のリン酸エステル系化合物 5～30 重量部と (C) カルボジイミド化合物 0.5～5 重量部を配合して得られた難燃性ポリエステル樹脂組成物によって達成される。

【0007】本発明で用いる (A) 熱可塑性ポリエステル樹脂は、ジオール(あるいはそのエステル形成性誘導体)とジカルボン酸(あるいはそのエステル形成性誘導体)とのポリエステル樹脂である。ジオール成分、ジカルボン酸成分としては、下記化合物をおおの単独あるいは混合物で使用するが出来る。

【0008】本発明で用いられる (A) 熱可塑性ポリエステル樹脂のジオール成分としては、エチレングリコール、プロピレン-1,2-グリコール、プロピレン-1,3-グリコール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、オクタン-1,8-ジオール、ネオペンチルグリコール、デカン-1,10-ジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどの脂肪族ジオールが挙げられる。好適な脂肪族ジオールとしてエチレングリコール、1,4-ブタンジオールが用いられる。

【0009】また、脂環族のジオール成分としては、1,2-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノールなどが挙げられる。これらの脂環族ジオールはシスまたはトランス立体配置のいずれか、または両者の混合物として使用できる

【0010】さらに、その他のジオール成分として、レゾルシン、ヒドロキノン、ナフタレンジオールなどの芳香族 2 価フェノール類、分子量 400～6000 のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールやテトラメチレングリコールなどのポリグリコール類、ビスフェノール A など挙げられる。

【0011】ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸や 1,2-ジ(4-カルボキシフェニル)エタンなどの芳香族ジカルボン酸類、アジピン酸、琥珀酸、蔞酸、マロン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂肪族および脂環族ジカルボン酸類、その他ダイマー酸などが挙げられる。また、上記成分はエステル誘導体であっても良く、例えば、メチルやエチルなどのアルキルエステルやフェノールやクレゾールなどのアリールエステルなどが挙げられる。好適なジカルボン酸にはテレフタル酸やナフタレンジカルボン酸が用いられる。

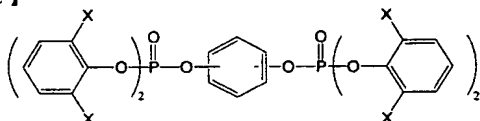
【0012】また、(A)熱可塑性ポリエステル樹脂としては、2種類以上のジオールあるいはジカルボン酸を組み合わせても良い。得られたポリエステル樹脂は単独で使用しても、組み合わせても良い。具体例としては、ブチレンテレフタレートとダイマー酸の共重合ポリエステル樹脂が挙げられる。

【0013】この中で、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ブチレンテレフタレートにダイマー酸などを共重合させた共重合ポリエステル樹脂、さらにポリブチレンテレフタレートと共重合ポリエステル樹脂の混合物が特に好ましい。

【0014】本発明の(B)リン酸エステル系化合物は、化学式2で表される化合物である。

【0015】

【化2】

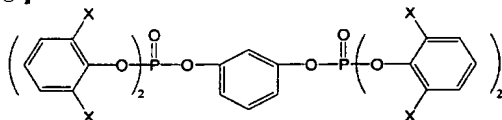


(式中、Xは水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示す。)

【0016】(B)リン酸エステル系化合物の具体例としては、化学式3、化学式4で表される化合物が例示される。このうち好適な(B)リン酸エステル系化合物は化学式3で表される化合物である。

【0017】

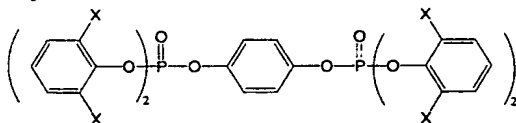
【化3】



(式中、Xは水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示す。)

【0018】

【化4】



(式中、Xは水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示す。)

【0019】(B)リン酸エステル系化合物の配合量は、(A)熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して5～30重量部、好ましくは5～20重量部である。配合量が5重量部未満では十分な難燃性を付与することができなく、30重量部を超えると成形品の引張強度が著しく低下するばかりではなく、加水分解試験後の引張強度も大きく低下する。特に5～20重量部の配合量が難燃性と機械強度のバランスが良くなり好適であ

る。

【0020】本発明に用いる(C)カルボジイミド化合物とは、分子内に(—N=C=N—)で表される官能基を有する化合物であり、好ましい具体例としては日清紡(株)製のカルボジライトHMV-8CAが挙げられる。

【0021】(C)カルボジイミド化合物の配合量は、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、0.5～5重量部、好ましくは0.5～3重量部である。配合量が0.5重量部未満では、これらの化合物の配合による機械特性改善効果や耐加水分解性向上の効果が充分ではない。また、5重量部を超えると成形時、可塑化装置内で滞留する熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の熔融粘度が急激に上昇してゲル化し、成形不能となる。特に0.5～3重量部の配合量が機械強度と加水分解性双方の改善のバランスが最も良くなるので好ましい。

【0022】本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、ガラス繊維、ガラスビーズ等の強化充填剤、酸化防止剤、熱安定剤、各種エラストマーなどの衝撃改良剤、核剤、可塑剤、離型剤、酸化チタンやカーボンブラック等の顔料、染料等の通常使用される添加剤をさらに添加しても良い。

【0023】本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物の製造方法は、例えば、熱可塑性ポリエステル樹脂、リン酸エステル、カルボジイミド化合物などを各種フィーダーや液添装置等によって、エクストルーダーに供給、溶融混練する方法が挙げられる。

【0024】本発明の難燃性ポリエステル樹脂組成物は、射出成形、押出成形等で成形することができる。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、ハロゲン系の難燃剤を用いる事無く、難燃性を示し、さらに機械特性の低下がわずかで、耐加水分解性が改善された難燃性ポリエステル樹脂組成物を得ることが出来る。

【0026】

【実施例】以下実施例により本発明を説明するが、これは単なる例示であり、本発明はこれに限定されるものではない。なお、実施例中「部」とは「重量部」を示す。各特性の測定方法は以下の通りである。

【0027】(1)機械特性

射出成形により得た引張試験片についてはASTM-D638に従い引張強度を測定した。

【0028】(2)難燃性

射出成形により得た燃焼試験片(1.588、0.794mm)についてUnderwriters Laboratories社の安全標準UL94によって定められているとおり難燃性を評価した。難燃性レベルはV-0>V-1>V-2>HBの順に低下する。また、このいずれにも属さない結果については「規格外」とした。

【0029】(3)耐加水分解性

射出成形より得た引張試験片を高度加速寿命試験器を用いて、100%加圧下120℃、24時間試験を行い自然冷却後引張強度を測定した。

【0030】実施例1～8、比較例1～7

ポリブチレンテレフタレート樹脂（カネボウ合繊（株）製；PBT124）100重量部に対して、表1に示すように各種のリン酸エステル系化合物、カルボジイミド化合物（日清紡（株）製；HMF-8CA）をエクストルーダーを使用して220～240℃で混練し、ストランドを押出してカッターによりチップ化した。

【0031】得られたチップを130℃で4～5時間乾燥後、シリンダー温度235～245℃、金型温度80℃の条件で、ASTM-D638に規定されている引張試験片、UL94に基づく燃焼試験片を射出成形により作製した。

【0032】各サンプルの組成、難燃性、引張強度の測定結果は表1にまとめて示す。

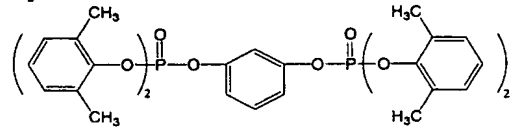
【0033】表中のPBT120とはポリブチレンテレフタレート樹脂（カネボウ合繊（株）製）、リン酸エステル1とは化学式5で表される縮合リン酸エステル（大

10

は化学式6で表される縮合リン酸エステル（旭電化（株）製；アデカスタブPFR）である。

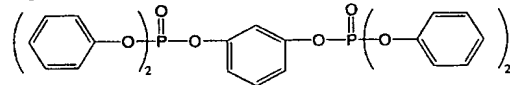
【0034】

【化5】



【0035】

【化6】



【0036】実施例9、10

ポリブチレンテレフタレート樹脂を表1に示すように種類および配合を変化させ、実施例1と同様にしてチップ化した。

【0037】

20

【表1】

	組成物(重量部)					難燃性		引張強度(MPa)	
	PBT124	PBT120	リン酸エステル 1	リン酸エステル 2	カルボジイミド化合物	1.588(cm)	0.794(cm)	初期	加水分解試験後
実施例1	100	—	5	—	1	V-2相当	V-2相当	49	49
実施例2	100	—	10	—	0.5	V-2相当	V-2相当	49	49
実施例3	100	—	10	—	1	V-2相当	V-2相当	50	50
実施例4	100	—	10	—	5	V-2相当	V-2相当	51	50
実施例5	100	—	—	10	1	V-2相当	V-2相当	50	49
実施例6	100	—	5	—	1	V-2相当	V-2相当	51	50
実施例7	100	—	20	—	1	V-2相当	V-2相当	45	44
実施例8	100	—	30	—	5	V-2相当	V-2相当	45	44
実施例9	—	100	10	—	1	V-2相当	V-2相当	49	49
実施例10	50	50	10	—	1	V-2相当	V-2相当	49	48
比較例1	100	—	3	—	1	規格外	規格外	50	50
比較例2	100	—	—	3	1	規格外	規格外	48	47
比較例3	100	—	35	—	1	V-2相当	V-2相当	37	33
比較例4	100	—	10	—	0.3	V-2相当	V-2相当	39	32
比較例5	100	—	—	35	1	V-2相当	V-2相当	38	32
比較例6	100	—	10	—	8	成形できず測定できなかった。			

【0038】実施例1～10より、各種熱可塑性ポリエステル樹脂を本発明におけるリン酸エステル系化合物、カルボジイミド化合物を配合することで、燃焼試験の結果でUL94 V-2に相当する難燃性を示した。また、加水分解試験後の引張強度についても、初期とほぼ

40

同等の引張強度を維持することができた。また、発煙量も少なくなった。

【0039】比較例1～4より、リン酸エステル系化合物

の配合量が多いと引張強度は初期、加水分解試験後ともに実施例1に比べ著しく劣り、逆に少ない場合、難燃性は規格外に低下した。

【0040】比較例5、6より、カルボジイミド化合物

の配合量が少ないと加水分解試験後の引張強度は試験前と比べ著しく低下した。また、カルボジイミド化合物の配合量が多いと難燃性は規格外へ低下した。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 CF031 CF041 CF051 CF061
CF071 CF081 ER007 EW046
FD010 FD136 FD137